بررسی سنتز و خواص آنتی اکسیدانی کلسیم هگزابوراید*

سید مسعود حسینی میقان(۱) رحیم نقی زاده(۲) حمیدرضا رضایی(۳) نگین مرادی یزدی(۳) میلاد طالبیان(۵)

چکیده

در این مطالعه، پودر کلسیم هگزا بوراید (CaB_6) از طریق سنتز احتراقی تهیه و خاصیت آنتی اکسیدانی آن بررسی شد. الگوهای پراش اشعه ایکس محصولات به دست آمده از فرآیند سنتز احتراقی بعد از شستشو با عوامل شیمیایی مناسب که در آن منیزیم به عنوان عامل احیا کننده استفاده شده بود فقط حضور کلسیم هگزابوراید را نشان دادند، در حالی که وقتی از آلومینیوم و سیلسیم به عنوان عوامل احیا کننده استفاده شد، علاوه بر کلسیم هگز ابوراید، اکسید مربوط به همان عناصر هم مشاهده شدند. کلسیم هگزا بوراید سنتز شده با عامل احیا کننده منیزیم مقاومت به اکسیداسیون بهتری داشت.

واژه‌های کلیدی کلسیم هگز ابوراید، سنتز احتراقی، دیر گداز منیزیا – گرافیتی، آنتی اکسیدان.

Investigation on Synthesis and Antioxidant Properties of Calcium Hexaborid

S. m. hostini mighan R. Naghizadeh H. R. Rezaie N. Moradi Yardi M.Talebian

Abstract

Calcium hexaboride has high melting point (2372K), high hardness (27 GPa), low density (2.45 g/cm3), high Young's modulus (379 GPa) and low thermal expansion. This material has capability for using in composite and as an antioxidant in Oxide-graphite refractories. Synthesis of calcium hexaboride by different processes as hydrothermal, solid state and combustion synthesis are done. CaB_6 as an antioxidant in MgO-C refractories can reduce the oxidation of graphite. In this study synthesis and application of CaB6 as an antioxidant are investigated.

Keywords Calcium Hexaboride, Combustion Synthesis, Magnesia Carbon Brick, Antioxidant.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۹/۱۷ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۶/۷/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: rnaghizadeh@iust.ac.ir

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(٤) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

(٥) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده علوم و فن آوری های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن‌آوری پیشرفته، کرمان.

DOI: 10.22067/ma.v30i2.23513

مقدمه

کلسیم هگزا بوراید (CaB_6) جزء هگزابورایدهای مکعبی قلیایی خاکی می باشد که دارای خواص فوق العاده ای از جمله نقطه ذوب بالا (۲۳۷۳ K)، سختی بالا (۲۷ GPa)، استحکام بالا، دانسیته کم (۲/٤٥ g/cm^3)، مدول یانگ بالا (۳۷۹ GPa)، ضریب انبساط حرارتی پایین در بعضی محدوده های دمایی و پایداری شیمیایی بالا می‌باشد [1]. داشتن این خواص در کنار هم باعث شده که این ماده در محدوده وسیعی کاربرد داشته باشد که از آن جمله می‌توان به صنایع هسته ای، استفاده از کامپوزیت CaB_6 و B_4C به عنوان ابزار سایشی، همچنین استفاده به عنوان محافظ سطح و ماده ای مقاوم در محیط های خورنده، آنتی اکسیدان در تولید آجرهای منیزیا-گرافیتی و ماده اولیه برای سنتز نیترید بور اشاره کرد[2]. بر روی سنتز پودر کلسیم هگزابوراید از روشهای مختلف تحقیقاتی انجام شده است. به عنوان مثال پودر کلسیم هگزابوراید توسط واکنش کربنات کلسیم و کاربید بور و کربن سنتز شده است[3]. همچنین Lin و همکارانش[4] پودر میکرونی کلسیم هگزابوراید را از B_4C سنتز کردند. Yildiz و همکارانش [5] CaB_6 را از کلمانیت تهیه کرده و تغییر فاز B_4C به CaB_6 را مطالعه کرده اند. نیاز به دماهای بالا و مدت زمان طولانی نگه‌داری در این دماها و بالمیل‌های دراز مدت و همچنین فازهای میانی و ناخالصی‌هایی به وجود آمده در کنار محصول، استفاده از این روش‌ها را محدود می‌کنند[3-5]. در چند سال اخیر محققان موفق به تولید کلسیم هگزابوراید از طریق سنتز احتراقی، به کمک یک عامل احیا کننده شدند. Huang و همکارانش[2] از منیزیم به عنوان عامل احیا کننده استفاده کردند. واکنش در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق افتاد و دمای آدیاباتیک تا ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد بالا رفت و هزینه های تولید به شدت کاهش پیدا کرد .

همانطور که ذکر شد یکی از کاربردهای CaB_6 استفاده به عنوان آنتی اکسیدان در آجرهای منیزیا-گرافیتی می‌باشد. آجرهای دیرگداز MgO-C به دلیل مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی و مقاومت در برابر سرباره، در صنایع تولید فولاد در قسمت های کنورتور، پاتیل و خط سرباره کوره قوس کاربرد دارند. با توجه به حضور کربن، در این دیرگدازها لزوم افزایش مقاومت اکسیداسیونی حس می گردد که یکی از راه ها افزودن آنتی اکسیدان ها در طی فرآیند تولید آجر به بچ می باشد. آنتی اکسیدان هایی که اغلب در این دیرگدازها استفاده می شوند شامل: فلز/آلیاژ (مثل Al، Mg، Si، Al/Mg)، کاربیدها (مثل B_4C و SiC) و ترکیبات بر پایه بور (مثل CaB_6 و ZrB_2) هستند. آنتی اکسیدان ها با مکانیزم های مختلف ترکیبات مختلفی را در درون حفره ها و یا پیرامون کربن می سازند و راه رسیدن اکسیژن به گرافیت یا کربن را کند می کنند[6,7].

بر روی سنتز پودر کلسیم هگزابوراید از CaB_6 از مواد اولیه و روش‌های ارزان قیمت مثل تهیه آن از از بورات مربوطه مثل $CaB_6O_{10}.nH_2O$ به کمک عوامل احیا کننده فلزی و در نهایت کاربرد آن در دیرگدازهای حاوی گرافیت به عنوان آنتی اکسیدان، کار جدی صورت نگرفته است که در این پژوهش به آن پرداخته خواهد شد. بدین منظور ابتدا از روش هیدرو ترمال برای تهیه پیش سازنده (n=4,5) $CaB_6O_{10}.nH_2O$ استفاده شد و سپس کلسیناسیون انجام شد و در ادامه از روش سنتز احتراقی و از مواد احیاکننده مختلف شامل Si، Al و Mg در دماهای متفاوت برای سنتز کلسیم هگزا بوراید (CaB_6) استفاده شد. به کمک آنالیز XRD دمای بهینه سنتز احتراقی بدست آمد. کلسیم هگزابوراید سنتز شده به عنوان آنتی اکسیدان در آجرهای منیزیا-گرافیتی استفاده شد و خاصیت آنتی اکسیدانی آن با آلومینیوم مقایسه شد.

مواد و روش تحقیق

سنتز احتراقی کلسیم هگز ابوراید

مواد اولیه شامل اسید بوریک (خلوص ۹۹/۵٪)، هیدروکسید کلسیم (خلوص ۹۶٪) و فلزات منیزیم (خلوص ۹۹٪)، آلومینیوم (خلوص ۹۸٪) و سیلیسیم (خلوص ۹۸٪) بودند. اسید بوریک، هیدروکسید کلسیم و منیزیم از شرکت مرک آلمان و آلومینیوم و سیلیسیم تجاری با الگوی پراش اشعه ایکس شکل (۱) بود. برای سنتز کلسیم هگزابوراید (CaB_6)

ابتدا کلسیم هگزابورایت ($CaB_6O_{10}.nH_2O$) سنتز و با عناصر احیا کننده مخلوط و پرس شد و در نهایت درون کوره قرار گرفت و با واکنش احتراقی ترکیب کلسیم هگزابوراید حاصل شد. مقدار مول لازم بورون شش برابر مقدار مول کلسیم می باشد. منبع تامین بورون، اسید بوریک و منبع تامین کلسیم، هیدروکسید کلسیم بود. با توجه حجم اتوکلاو مورد استفاده که ۱۸۰ سی سی بود، مقدار وزن لازم برای رسیدن به کلسیم هگزابورایت به دست آورده شد. کلسیم هگزابورایت توسط روش هیدروترمال و از مخلوط کردن ۲۷ گرم اسیدبوریک و ۴/۷ گرم هیدروکسید کلسیم در ۶۵ میلی لیتر آب یونیزه شده سنتز شد. مخلوط، درون اتوکلاو تحت فشار ۲ بار (دما حدود ۱۲۰ سانتیگراد) به مدت سه ساعت قرار داده شد تا واکنش انجام شود و سپس اجازه داده شد، فشار به صورت طبیعی کاهش یابد. کلسیم هگزابورایت آبدار به دست آمده توسط ۱۰۰ میلی لیتر آب یونیزه شده شسته شد و به مدت سه ساعت در دمای ۱۱۰ سانتیگراد قرار داده شد تا عملیات خشک شدن انجام شود. سپس جهت خروج آب های کریستالی، کلسیم هگزابورایت آبدار ($CaB_6O_{10}.nH_2O$) در دمای ۴۰۰ سانتیگراد به مدت دو ساعت کلسینه شد تا به کلسیم هگزابورایت بی آب (CaB_6O_{10}) تبدیل شود. در ادامه کلسیم هگزابورایت کلسینه شده بر اساس روابط زیر به صورت جداگانه با عناصر منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم که عوامل احیاکننده هستند مخلوط شد:

برای منیزیم:

$$CaB_6O_{10} + 10Mg = CaB_6 + 10MgO \quad (۱)$$

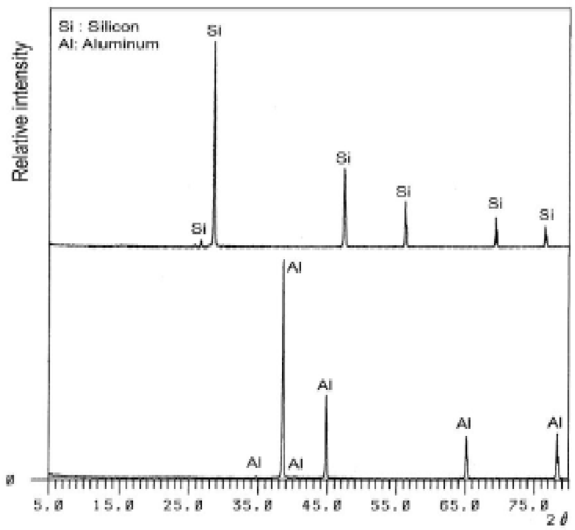
برای سیلیسیم:

$$CaB_6O_{10} + 5Si = CaB_6 + 5SiO_2 \quad (۲)$$

برای آلومینیوم:

$$CaB_6O_{10} + 20/3\ Al = CaB_6 + 10/3Al_2O_3 \quad (۳)$$

سپس مخلوط پودرها به صورت جداگانه تحت فشار ۳۰ مگا پاسکال پرس شدند و قرص هایی با ضخامت ۶ میلی متر و قطر ۱۵ میلی متر تهیه شدند. قرص ها پس از دفن در بستری از کربن و SiC حرارت داده شدند. قرص های حاوی منیزیم در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد و قرص‌های حاوی سیلیسیم و آلومینیوم در دماهای مختلف ۹۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد درون کوره قرار داده شدند تا دمای بهینه برای سنتز احتراقی به دست آید. در نهایت، جهت خروج محصولات جانبی یعنی MgO، SiO_2 و Al_2O_3 بر روی پودر سنتز شده شستشو انجام شد. برای شستشوی محصولات جانبی سنتز احتراقی که در آن ها منیزیم به عنوان عامل احیا کننده بود از اسید کلریدریک سه مولار در دمای ۱۱۰ سانتیگراد به مدت سی دقیقه استفاده شد و محصولات جانبی که در آن ها سیلیسیم و آلومینیوم به عنوان عامل احیاکننده بودند هیدروکسید سدیم سه مولار در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت سی دقیقه استفاده شد. شستشو و زدودن MgO قلیایی با اسیدها و شستشوی SiO_2 اسیدی و Al_2O_3 خنثی با قلیایی ها روش معمول حذف آنها از پودرهای سنتز شده می باشد[2,8]. سپس پودرهای شسته شده با اسید یا قلیا با آب یونیزه شده شسته شدند و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت خشک شدند و در نهایت پودر کلسیم هگزابوراید توسط سنتز احتراقی به دست آمد.



شکل ۱ الگوی پراش اشعه X آنتی اکسیدان‌های Al و Si

بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی کلسیم هگزا بوراید سنتز شده

جهت بررسی و مقایسه خاصیت آنتی اکسیدانی پودرها، اکسید منیزیم (۹۸٪) و گرافیت (۹۸٪) و رزین نووالاک (۹۸٪) به ترتیب با نسبت ٦٨ wt%، ۳۰/۵ wt% و ۰/۵ wt% مخلوط شدند، سپس به صورت جداگانه به مخلوط حاصل هگزابورایدهای کلسیم (CaB_6) سنتز شده توسط افزودنی-های احیاکننده مختلف Si، Al، Mg و همچنین پودر آلومینیوم (۹۸٪) جهت مقایسه، به میزان ۱ wt% افزوده گردید. رزین نووالاک جهت افزایش استحکام آجر به بچ اضافه شد و ترکیب های بدست آمده تحت فشار ۸۰۰ Kg/Cm^2 پرس شدند و قرص هایی با قطر ٤۰ میلی متر و ضخامت ۲۰ میلی متر ساخته شدند. سپس نمونه ها در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت بیست و چهار ساعت درون کوره قرار گرفتند تا عمل آوری (کیورینگ) باند رزینی نمونه ها انجام شود، در ادامه نمونه ها وزن شدند و هر کدام از نمونه ها به مدت چهار ساعت در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱٤۰۰درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا قرار داده شد تا مقاومت اکسیداسیونی آنها ارزیابی گردد. در نهایت بعد از خروج از کوره دوباره نمونه ها وزن شدند تا مقدار کاهش وزن به دلیل اکسیداسیون گرافیت به دست آید. برای بررسی ریزساختاری از همین نمونه ها استفاده شد در حالی که برای شناسایی فازها نمونه ها دوباره درون کوره ۷۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند تا گرافیت به طور کامل خارج شود تا فازهای دیگر موجود در نمونه ها راحت تر قابل شناسایی باشند.

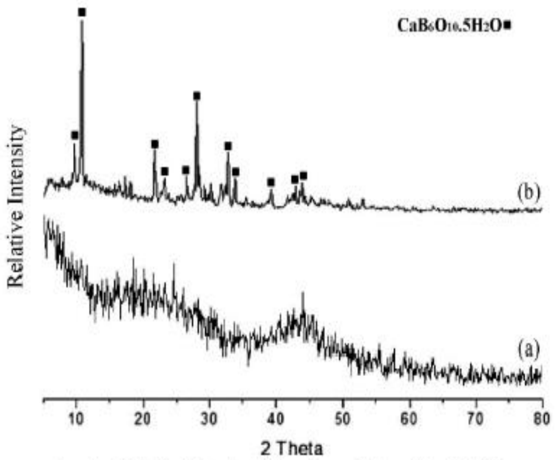
مشخصه یابی

به منظور شناسایی فازها آزمایش پراش پرتو ایکس بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. برای این منظور از دستگاه پراش سنجی پرتو ایکس با هدف مسی و فیلتر نیکلی استفاده شد. در این دستگاه اشعه ایکس با طول موج ۰/۱٥٤ نانومتر، ولتاژ (kV) ٤۰ و جریان (mA) ٤۰ با سرعت ۰/۰۱ درجه بر ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. فازشناسی الگوهای پراش سنجی پرتو ایکس نیز توسط نرم افزار X Pert HighScore انجام شد. ریز ساختار توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA11-TESCAN با منبع تأمین الکترون کاتد گرم توسط رشته تنگستنی مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از قرار دادن نمونه در داخل دستگاه، در شرایط خلاء در ولتاژ ۱٥kV با آشکارسازی الکترون‌های ثانویه تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌ها تهیه شدند.

نتایج و بحث

سنتز کلسیم هگز ابوراید

پراش پرتو ایکس نمونه های پودری شـــکل قبل و بعد از کلسیناسیون در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود بعد از خشک شدن کلسیم هگزابورایت پنج آبه تشکیل شده است که در ادامه و با انجام کلسیناسیون، آب خارج شده و پودر آمورف تشکیل می شود. در تهیه CaB_6از کلمانیت $2CaO.2B_2O_3.5H_2O$ نیز ذکر شـده اسـت که بدون کلسـیناسـیون کلمانیت در ٦۰۰ درجه سـانتیگراد نمی توان CaB_6 تهیه کرد [9].



شکل ۲ پراش پرتو ایکس. a) بعد از کلسیناسیون، b) قبل از کلسیناسیون

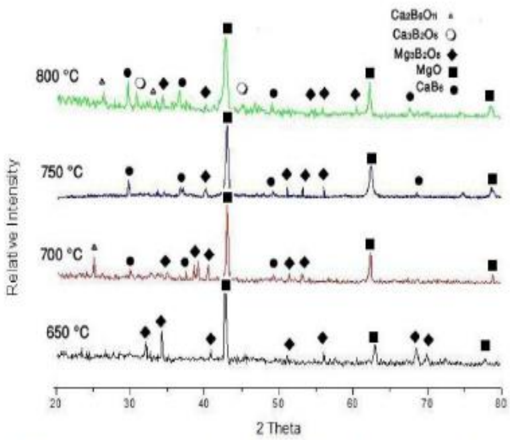
برای سنتز کلسیم هگزابوراید ابتدا باید دمای بهینه واکنش برای شروع و فعال سازی سنتز احتراقی به دست آورده شود. جدول(۱) نشان دهنده تغییر انرژی آزاد بر اساس واحد مول اکسیژن می باشد[10]. بر اساس این جدول می توان حدس زد که دمای بهینه واکنش برای نمونه های حاوی منیزیم کمتر از نمونه های حاوی آلومینیوم و به همین ترتیب دمای بهینه واکنش برای این دو کمتر از نمونه های حاوی

سیلیسیم می باشد. در عمل برای اینکه دمای بهینه برای سنتز کلسیم هگزابوراید به دست آید، قرص های حاوی عناصر مختلف در دماهای گوناگون قرار داده شدند.

قرص های حاوی منیزیم در دماهای ٦٥٠، ٧٠٠، ٧٥٠ و ٨٠٠ درجه سانتیگراد قرار داده شدند و در شکل ٣ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس آن‌ها مشاهده می‌شوند.

جدول ١ تغییرات انرژی آزاد فلز به اکسید به ازای مصرف یک مول اکسیژن [8]

Metal	Oxide	Free Energy per mole Oxygen
Mg	MgO	-458
Al	Al_2O_3	-420
Si	SiO_2	-335

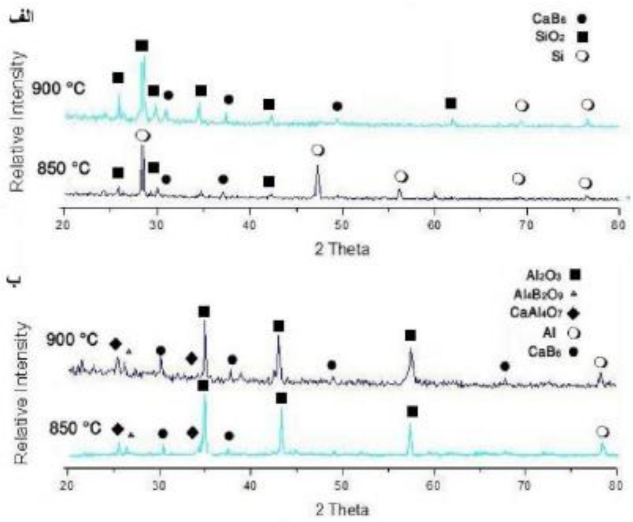


شکل ٣ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس برای قرص های حاوی منیزیم در دماهای مختلف

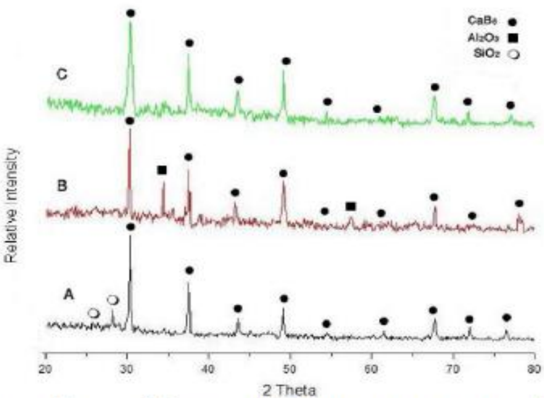
در دمای ٦٥٠ درجه سانتیگراد پیک های مربوط به کلسیم هگزابوراید دیده نمی شود و در ٧٠٠ درجه سانتیگراد پیکهای مربوط به کلسیم هگزابوراید ظاهرشدند که در ٧٥٠ درجه سانتیگراد تقریبا تشکیل CaB_6 به حد مناسبی می رسد و بنابراین این دما برای نمونه های فوق به عنوان دمای بهینه سنتز CaB_6 از هگزابورایت کلسیم در حضور منیزیم در نظر گرفته شد. با افزایش دما از ٧٥٠ به ٨٠٠ درجه سانتیگراد فازهای بورات کلسیم و بورات منیزیم با فرمول های $Ca_2B_6O_{11}$ و $Ca_3B_2O_6$ و $Mg_3B_2O_6$ نیز ظاهر می شوند که این فازها احتمالاً از کریستالیزاسیون فاز آمورف باقیمانده حاصل از کلسیناسیون و با واکنش آن با مقدار جزیی Mg باقیمانده به صورت غیراحتراقی حاصل شده است. Huang و همکارانش [2] پس از حرارت دادن مخلوط Mg و CaB_6O_{10} در کوره مافلی در ٧٠٠ درجه سانتیگراد علاوه بر فاز CaB_6 و MgO فازهای فرعی $Ca_3(BO_3)_2$ و $Mg_3B_2O_6$ نیز مشاهده کردند. آنها مراحل واکنش را شامل تجزیه CaB_6O_{10} به CaO و B_2O_3 و سپس تشکیل CaB_6 و MgO ذکر کردند. همچنین Zhang و همکارانش [١١] در سنتز CaB_6 از مخلوط B_4C و $CaCO_3$ فاز فرعی $Ca_3B_2O_8$ را مشاهده کردند.

در شکل(٤) الگوی پراش پرتو ایکس پیک های مربوط به قرص های هگزابورایت حاوی افزودنی های آلومینیوم و منیزیم در دماهای ٨٥٠ و٩٠٠ درجه سانتیگرادآورده شده است. همان طور که مشاهده می گردد در نمونه حاوی آلومینیم در دمای ٨٥٠ درجه ساتیگراد علاوه بر فازهای حاصل از احیای آلومینوترمیک یعنی CaB_6 و Al_2O_3 مقداری Al باقیمانده و احتمالاً بورات آلومینیم به فرمول $Al_4B_2O_9$ موجود است. در نمونه حاوی سیلیسیم علاوه بر فازهای حاصل از احیا یعنی SiO_2 بفرم کوارتز و CaB_6 فاز باقیمانده Si نیز وجود دارد. با توجه به الگوهای پراش اشعه X دمای ٨٥٠ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه برای احیای بورات کلسیم توسط Al و دمای ٩٠٠ درجه سانتیگرادی برای احیای آن توسط Si انتخاب گردید.

قرص های حاوی هگزابورایت کلسیم و افزودنی های Mg، Al و Si که در دماهای بهینه ٧٥٠، ٨٥٠ و ٩٠٠ درجه سـانتیگراد حرارت داده شـده بودند پس از آسـیاب تحت عملیات شستشو به منظور خروج محصولات جانبی و فرعی تشکیل شده قرار گرفتند.



شکل ٤ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس برای قرص های حاوی الف) Si و ب) Al در دماهای ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ٥ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نمونه های حاوی: الف) سیلیسیم، ب) آلومینیوم و ج) منیزیم پس از شستشو

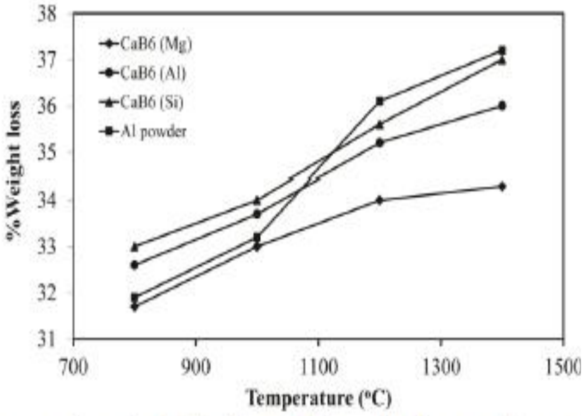
نمونه‌های حاوی منیزیم توسط اسیدکلریدریک ۳ مولار و نمونه‌های حاوی آلومینیوم و سیلیسیم توسط هیدروکسیدسدیم ۳ مولار در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت سی دقیقه شستشو شدند. شکل(٥) نمودار پراش اشعه ایکس کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط این سه افزودنی بعد از شستشو را نشان می دهد، در هر سه نمونه کلسیم هگزابوراید تشکیل شده است، اما در نمونه های حاوی آلومینیوم و سیلیسیم به ترتیب پیک های مربوط به اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیسیم نیز مشاهده می شود و شدت پیک های کلسیم هگزابوراید در نمونه های حاوی منیزیم بیشتر از نمونه های حاوی آلومینیوم و سیلیسیم بود و همچنین شدت پیک های مربوط به نمونه های حاوی آلومینیوم بیشتر از نمونه های حاوی سیلیسیم بود.

خاصیت آنتی اکسیدانی کلسیم هگز ابوراید سنتز

در ادامه کلسیم هگزابوراید سنتز شده به عنوان آنتی اکسیدان در آجرهای منیزیا-گرافیتی استفاده شد. همچنین آنتی-اکسیدان رایج یعنی آلومینیوم جهت مقایسه خاصیت آنتی اکسیدانی کلسیم هگزابوراید سنتز شده به کار برده شد. آجرها در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ١٤٠٠ درجه سانتیگراد به مدت چهار ساعت در اتمسفر هوا (معمولی) قرار گرفتند مقدار تغییر وزن ملاک اکسید شدن قرار داده شد. شکل (٦) روند کاهش وزن نمونه‌ها را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. به طور کلی برای همه آنتی اکسیدان ها با افزایش دما، درصد

کاهش وزن افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش دما اکسیداسیون بیشتری اتفاق می افتد و مقاومت به اکسیداسیون کاهش می‌یابد. کمترین تغییرات افت وزن، با افزایش دما را کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط منیزیم و بیشترین تغییرات افت وزن را پودر آلومینیوم بعد از دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد از خود نشان داد. در همه دماها بیشترین مقاومت به اکسیداسیون را CaB_6 سنتز شده توسط منیزیم از خود نشان داد هر چند در دماهای پایین پودر آلومینیوم نیز مقادیری نزدیک به آن داشت و بعد از این دو، CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیوم مقاومت به اکسیداسیون بیشتری نسبت به CaB_6 سنتز شده توسط سیلیسیم از خود نشان داد. اما در دماهای بالا اینگونه نبود و مقاومت به اکسیداسیون کلسیم هگزابوراید ها بیشتر از پودر آلومینیوم بود و در بین کلسیم هگزابوراید ها، CaB_6 سنتز شده توسط منیزیم بیشترین مقاومت و کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط سیلیسیم کمترین مقاومت را از خود نشان داد. آلومینیوم چون نقطه ذوب پایینی دارد (٦٦٠ درجه سانتیگراد) در دماهای پایین ذوب می شود و تشکیل فاز مایع می‌دهد و با واکنش با گرافیت تشکیل فاز Al_4C_3 می‌دهد و CO را به C احیا می‌کند و از اکسیداسیون جلوگیری می کند یا به عبارتی سرعت اکسید شدن را کاهش می دهد. اما وقتی دما افزایش پیدا می کند فاز Al_4C_3 تجزیه می شود و با اکسیژن واکنش می‌دهد و Al_2O_3 تشکیل می‌دهد، به همین دلیل پودر آلومینیوم در دماهای پایین تر مقاومت به اکسیداسیون بهتری از خود نشان می دهد.

اما کلسیم هگزابوراید هم از لحاظ آنتی اکسیدانی نتایج یکسانی نشان ندادند. این موضوع را می توان این گونه توجیه کرد که برای سنتز کلسیم هگزابوراید باید اکسیژن کلسیم هگزابورایت توسط عناصر احیا کننده گرفته شود و جدا شدن اکسیژن به قدرت احیا کنندگی هر کدام از عناصر مربوط می شود و از آن جا که منیزیم نسبت به آلومینیوم و سیلیسیم احیا کننده قوی‌تری است در نتیجه راحت تر می تواند کلسیم هگزابورایت را احیا کند و از آنجایی که واکنش در دماهای پایین تری اتفاق می افتد ماده حاصله سطح مخصوص بیشتر و اندازه کریستالیت های ریزتری خواهد داشت که می تواند در خاصیت آنتی اکسیدانی تاثیر بیشتری داشته باشد. به طور کلی تفاوت در افت وزن را می توان به نوع آنتی اکسیدان ربط داد. وقتی از عناصر مختلف جهت سنتز CaB_6 استفاده می شود، مقدار و خلوص CaB_6 و همچنین سطح مخصوص و اندازه کریستالهای سنتز شده تحت شرایط و مواد مختلف، متفاوت است.



شکل ٦ درصد کاهش وزن آجرهای منیزیا- گرافیتی با آنتی اکسیدان های مختلف نسبت به دما

پراش اشـــعه ایکس آجر های منیز یا-گرافیتی حاوی آنتی اکسیدان پودر آلومینیم در شکل۷ نشان داده شده است که فازهای MgO، Al_4C_3 و $MgO.Al_2O_3$ قابل مشـاهده اسـت. می توان تشـــکیل این فازها را بر اســـاس واکنش های زیر توجیه کرد. این واکنش ها در گزارش های دیگر محققین نیز ذکر شده است[11,12].

$$Al(l) + C(s) = Al_4C_3(s) \quad (٤)$$

$$Al(g) + CO(g) = Al_4C_3(s) + C(s) \quad (٥)$$

$$Al(g)+CO(g)+MgO(s)=MgO.Al_2O_3(s)+C(s) \quad (٦)$$

این واکنش‌ها که منجر به تشـــکیل Al_4C_3، Al_2O_3 و $MgO.Al_2O_3$ (اســـپینل) می‌شـــوند، باعث افزایش حجم و کاهش تخلخل ها می شـــو ند و بنابراین مقاو مت به اکســـیداســـیون و اســـتحکام دما بالا بهبود می‌یابد. آلومینیم همچنین می تواند CO را به C احیا می کند و ســـرعت مصرف کربن را کاهش دهد[7].

پراش اشعه ایکس آجرهای منیزیا-گرافیتی حاوی کلسیم هگزابوراید به عنوان آنتی اکسیدان که توسط منیزیم و آلومینیم

و سیلیسیم سنتز شده است مشابه هم بودند به همین دلیل فقط نمونه کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط منیزیم آورده شده است. وقتی از کلسیم هگزابوراید استفاده می شود فازهای موجود در نمونه های اکسید شده حاوی CaB_6، MgO و $2MgO.B_2O_3$ بودند. البته اگر CaB_6 توسط سیلیسیم سنتز شود پیک های کوچک $2MgO.SiO_2$ دیده می شود و به همین ترتیب وقتی از CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیم استفاده شود پیک های کوچک $MgO.Al_2O_3$ قابل رویت است. شکل ۸ پراش اشعه ایکس نمونه های حاوی کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط منیزیم را نشان می دهد و واکنش های محتمل برای تشکیل فازهای گفته شده در ادامه آمده است که در منابع مختلف نیز آنها ذکر شده اند [13-15].

$$CaB_6(s) + CO(g) = CaO(s) + B_2O_3(l) + C(s) \quad (۷)$$

$$B_2O_3(l) + MgO(s) = 2MgO.B_2O_3(s) \quad (۸)$$

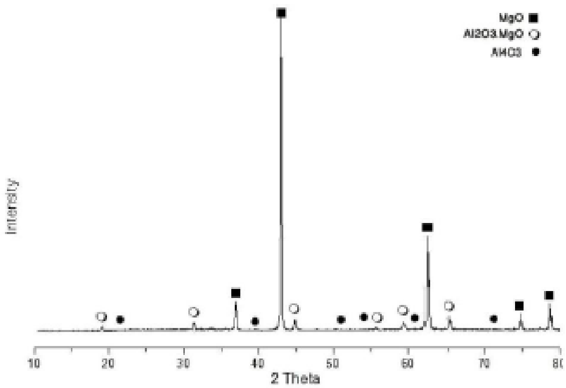
$$CaB_6(s) + 5O_2(g) = CaB_4O_7(s) + B_2O_3(l) \quad (۹)$$

$$CaB_6(s)+CO(g)=CaB_2C_2(s) + B_2O_3(l) + C(s) \quad (۱۰)$$

$$CaB_2C_2(s)+CO(g)=CaC_2(s) + B_2O_3(l) + C(s) \quad (۱۱)$$

با واکنش CaB_6 با فاز CO فاز B_2O_3 تشکیل خواهد شد و با واکنش B_2O_3 با اکسید منیزیم فاز بورات منیزیم $2MgO.B_2O_3$ (M_2B) تشکیل می شود، B_2O_3 و بورات منیزیم ذوب می شوند و به صورت مایع در می آیند و منافذ باز را پر می کنند و سطح کربن را می پوشانند و مانع از اکسیداسیون می شوند. Hanagiri و همکارانش [13] بر تشکیل فازهای CaB_2C_2 و CaC_2 و نقش آنها در اتصال ذرات تاکید کرده اند. همچنین آنها ذکر کرده اند در صورت وجود آنتی اکسیدان فلزی همزمان با CaB_6 احتمال تشکیل اسپینل $MgAl_2O_4$ همچنین $3MgO.B_2O_3$ نیز وجود دارد.

پراش اشعه ایکس آجرهای منیزیا-گرافیتی حاوی کلسیم هگزابوراید به عنوان آنتی اکسیدان که توسط منیزیم و آلومینیم و سیلیسیم سنتز شده است مشابه هم بودند به همین دلیل فقط نمونه کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط منیزیم آورده شده است. وقتی از کلسیم هگزابوراید استفاده می شود فازهای تشکیل شده عبارتند از CaB_6، MgO و $2MgO.B_2O_3$. البته اگر CaB_6 توسط سیلیسیم سنتز شود پیک های کوچک $2MgO . SiO_2$ دیده می شود و به همین ترتیب وقتی از CaB6 سنتز شده توسط آلومینیم استفاده شود پیک های کوچک $MgO.Al_2O_3$ قابل رویت است.



شکل ۷ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس آجرهای منیزیا- گرافیتی حاوی آنتی اکسیدان پودر آلومینیم پس از قرارگیری در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد

شکل (۸) پراش اشعه ایکس نمونه های حاوی کلسیم هگز ابوراید سنتز شده توسط منیزیم را نشان می دهد و واکنش های محتمل برای تشکیل فازهای گفته شده در ادامه آمده است:

$$CaB_6(s) + CO(g) = CaO(s) + B_2O_3(I) + C(s) \quad (۷)$$

$$B_2O_3(I) + MgO(s) = 2MgO.B_2O_3(I) + C(s) \quad (۸)$$

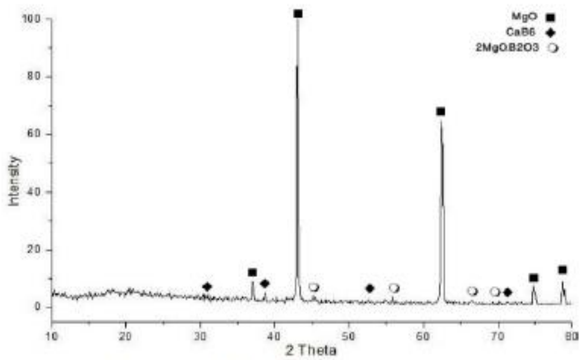
$$CaO(s) + C(s) = CaC_2(s) + CO(g) \quad (۹)$$

$$CaB_6(s) + CO(g) = CaB_2C_2(s) + B_2O_3(I) + C(s) \quad (۱۰)$$

$$CaB_2C_2(s) + CO(g) = CaC_2(s) + B_2O_3(I) + C(s) \quad (۱۱)$$

با واکنش CaB_6 با فاز Co فاز B_2O_3 تشکیل خواهد شد و با واکنش B_2O_3 با اکسید منیزیم فاز بورات منیزیم 2MgO

$(M_2B)B_2O_3$ تشکیل می شود. B_2O_3 و M_2B ذوب می شوند و به صورت مایع در می آیند و منافذ باز را پر می کنند و سطح کربن را می پوشانند و مانع از اکسیداسیون می شوند. از طرف دیگر وجود مقداری فاز مایع باعث آزاد سازی تمرکز فشار در یک ناحیه می شود و کرنش مجاز و قابل قبول افزایش می یابد و در نتیجه موجب افزایش مقاومت به ضربه می گردد. همچنین وقتی واکنش های بالا انجام می شود، فازهای میانی CaB_2C_2 و CaC_2 تشکیل می شوند و این فاز ها موجب متراکم تر شدن ساختار آجر می گردند. علاوه بر موارد گفته شده B_2O_3 به عنوان مینرالایزر برای تشکیل M_2B نیز شناخته می شود.



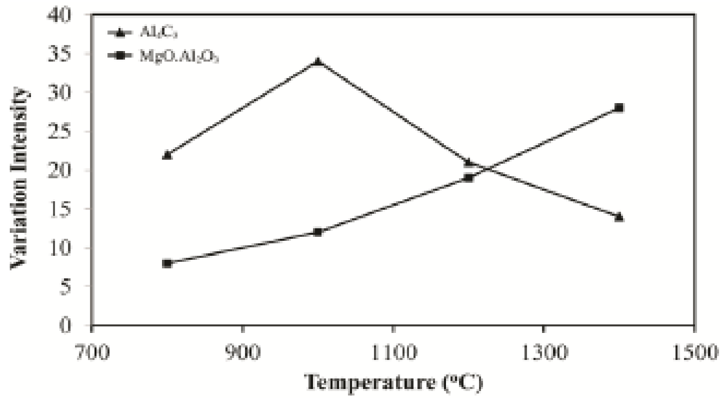
شکل ۸ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس آجرهای منیزیا- گرافیتی حاوی آنتی اکسیدان هگزابوراید کلسیم سنتز شده توسط منیزیم پس از قرارگیری در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد

شکل های (۹) و (۱۰) تغییرات شدت پیک فازهای تشکیل شده در آجرهای منیزیا-گرافیتی را وقتی از پودر آلومینیم و کلسیم هگز ابوراید استفاده شود را در دماهای گوناگون نشان می دهد. وقتی از پودر آلومینیم استفاده شد، در ابتدا با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، شدت پیک $A1_4C_3$ افزایش می یابد و با افزایش بیشتر دما شدتش کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک اسپینل با افزایش دما، شدتش افزایش می یابد. وقتی از کلسیم هگزا بوراید استفاده شد، با افزایش دما شدت پیک کلسیم هگزا بوراید کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک M_2B با افزایش دما افزایش می یابد و در دماهای بالاتر از حدود ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد شاهد کاهش شدت پیک M_2B احتمالا به دلیل تبدیل فازهای بوراتی دیگر و یا آمورف شدن خواهیم بود.

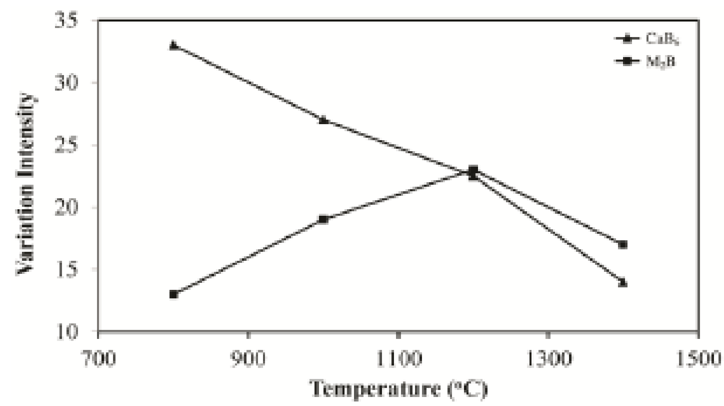
شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی آجر منیزیا-گرافیتی حاوی پودر آلومینیم و منیزیم در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. با مقایسه این اشکال با الگوی پراش اشعه X و با استفاده از EDX فازهای منیزیا (FM) ، اسپینل (SP) و گرافیت (G) در نمونه حاوی آنتی اکسیژن Al و فازهای منیزیا، گرافیت و بورات منیزیم در نمونه حاوی آنتی اکسیدان CaB_6 قابل ملاحظه است.

شکل های(۹ و ۱۰) تغییرات شدت پیک فازهای تشکیل شده در آجرهای منیزیا-گرافیتی را وقتی از پودر آلومینیم و کلسیم هگزابوراید استفاده شود را در دماهای گوناگون نشان می دهد. وقتی از پودر آلومینیم استفاده شد، در ابتدا با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شدت پیک Al_4C_3 افزایش می یابد و با افزایش بیشتر دما شدتش کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک اسپینل با افزایش دما، افزایش می یابد که این موضوع نمایش دهنده احتمالی تبدیل مقداری از Al_4C_3 به Al_2O_3 در دمای بالاتر و واکنش آن با سپس ذرات MgO می باشد. وقتی از کلسیم هگزابوراید استفاده شد، با افزایش دما شدت پیک کلسیم هگزابوراید کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک بورات منیزیم با افزایش دما تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد و در دماهای بالاتر از آن کاهش می یابد که احتمالاً به دلیل آن به تبدیل فازهای بوراتی دیگر و یا آمورف شدن است.

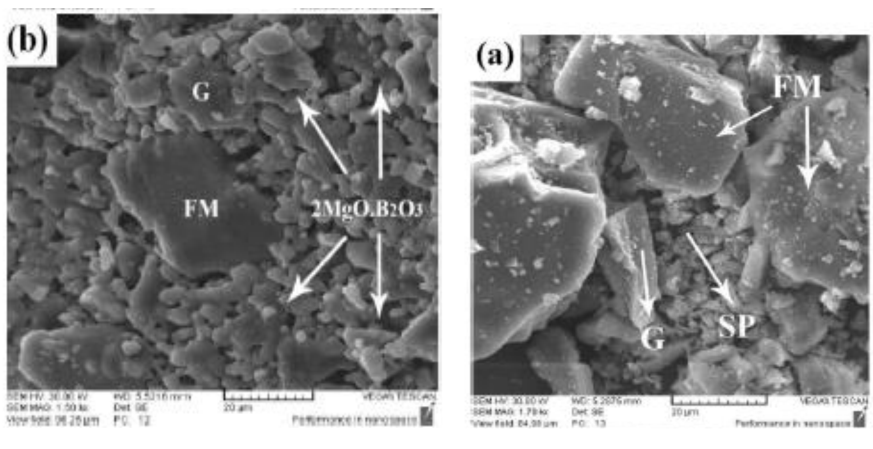
شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی آجر منیزیا-گرافیتی حاوی پودر آلومینیم و CaB_6 حاصل از منیزیم را پس از حرارت دادن در ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. با مقایسه این اشکال با الگوی پراش اشعه X و با استفاده از EDX فازهای منیزیا (FM) ، اسپینل (SP) و گرافیت (G) در نمونه حاوی آنتی اکسیژن Al و فازهای منیزیا، گرافیت و بورات منیزیم در نمونه حاوی آنتی اکسیدان CaB_6 قابل مشاهده است.



شکل ۹ تغییرات شدت پراش اشعه ایکس آجر دیرگداز منیزیا- گرافیتی حاوی پودر آلومینیم



شکل ۱۰ تغییرات شدت پراش اشعه ایکس آجر دیرگداز منیزیا- گرافیتی حاوی پودر کلسیم هگزابوراید



شکل ۱۱ تصویر SEM از ناحیه اکسید شده آجر منیزیا- گرافیتی حاوی: الف) پودر آلومینیم، ب) پودر کلسیم هگزابوراید در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد

نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا کلسیم هگزابورایت ($CaB_6O_{10}.5H_2O$) توسط روش هیدروترمال بدست آمد و سپس پس از کلسیناسیون آن در دمای ٤۰۰ درجه سانتیگراد و مخلوط کردن آن با فلزات منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم در دماهای مختلف در بستر کربنی عملیات سنتز و تهیه CaB_6 انجام شد. در ادامه رفتار آنتی اکسیدانی هگزابوراید تولید شده در دیرگدازهای منیزیا-گرافیتی و در دماهای مختلف سنجیده شد که نتایج زیر به طور خلاصه بدست آمد:

۱. کلسیم هگزابوراید توسط عناصر افزودنی منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم، به روش سنتز احتراقی با موفقیت به ترتیب در دماهای ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد سنتز گردید.

۲. در پراش اشعه ایکس بعد از شستشو با اسیدکلریدریک و محلول هیدروکسید سدیم نمونه-هایی که در آن‌ها از منیزیم برای سنتز استفاده شد، فقط پیک CaB_6 مشاهده شد، در حالی که وقتی از آلومینیوم و سیلیسیم استفاده شد، علاوه بر پیک CaB_6، پیک اکسید عناصر نیز مشاهده شد.

۳. مقاومت به اکسیداسیون آجرهای منیزیا-گرافیتی که در آن‌ها از CaB_6 سنتز شده توسط منیزیم به عنوان آنتی اکسیدان استفاده شد، در تمامی دماها از سایر آنتی اکسیدان‌ها بهتر بود.

٤. در دماهای پایین‌تر (کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد)، آنتی اکسیدان پودر آلومینیوم نسبت به CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیوم و سیلیسیم، مقاومت به اکسیداسیون بهتری از خود نشان داد در حالی که در دماهای بالاتر (بالای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیوم و سیلیسیم نسبت به آنتی اکسیدان پودر آلومینیوم مقاومت به اکسیداسیون مناسب‌تری نشان دادند.

مراجع

1. Matsushita, J., and Komarneni, S., “High temperature oxidation behavior of CaB_6 sintered body,” *Journal of material science,* Vol. 34, pp. 3043-3046, (1999).

2. Huang, X., Zhong, J., Dou, L., and Wang, K., “Combustion synthesis of CaB_6 powder from calcium hexa borate and Mg,” *Journal of refractory metals and hard materials,* Vol. 28, pp. 143-149, (2010).

3. Shughi, Zh., Guanghui, M., Zengda, Z., Huashun, Y., and Jiande, H., “Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon,” *Communication of the American ceramic society,* Vol. 84, pp. 2725-2727, (2001).

4. Lin, Zh., Guanghui, M., and Huashun, Y, "Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boron carbide method," *Ceramic international,* Vol. 35, pp. 3533-3536, (2009).

5. Yildiz, O., Telle, R., Schmalzried, C., and Kaiser, A., "Phase transformation of transient B_4C to CaB_6 during production of CaB_6 from colemanite," *Journal of the European ceramic society,* Vol. 25, pp. 3375-3381, (2005).

6. Zhang, S., Marriott, N.J., and Lee, W.E., "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants," *Journal of the European ceramic society,* Vol. 21, pp. 1037-1047, (2001).

7. Zhang, S., and Lee, W.E., "Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories," *Journal of the European ceramic society*, Vol. 21, pp. 2393-2405, (2001).

8. Jallay,M., Tamizifar,M., Bafghi,M.Sh.,Gotor.F.J., “Mechanochemical synthesis of ZrB_2-SiC-ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon”Journal of alloys and composites,581,782-787,(2013).
9. Yildiz.O., “The effect of heat treatment on colemanite processing: A ceramics application” powder Technology, Vol. 142, pp. 7-12,(2004).
10. Siljan, O.J., Hydro, N., Rian, G., Pettersen, D.T., Solheim, A., and Schøning, C., "Refractories for molten aluminum contact part 1: Thermodynamics and kinetics", *Refractories Applications and news*. Vol.7,pp. 17-25,(2002).
11. Zhang,L., Guanghui,M.,Huashun,Yu.,”Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boron carbide method”, *ceramic international,* Vol. 35,pp.3533-3536,(2009)
12. Khezrabadi,M.,N., Javadpour,J., Rezaie,H.R.,Naghizadeh,R “The effect of additives on the properties and microstructure of Al_2O_3-C refractories” *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp.3027-3032, (2006).
13. Hanagiri,S., Harada.T. Aso,S., Fujihara,S., “Effect of the addition of metal and CaB_6 to Magnesia carbon bricks for converters”, Taikabutsu overseas, Vol. 44, No. 9, pp.490-498,(1992).
14. Zheng,S.Q, Min,G.H., Zau,Z.D,Tatsuyama,C.,”High temperature oxidation of calcium hexaboride powders” *materials letter*, Vol.58, pp.2586-2589,(2004)
15. Low,I.M., Lim, F.W., Slow, S., “Synthesis of highly leachable gel-derived alumina ceramic cores” *Journal of materials Science letter*, Vol. 12, pp.1570-1573,(1993).

.